

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-194557

(43)Date of publication of application : 10.07.2002

(51)Int.Cl. C23C 22/34
C23C 22/36

(21)Application number : 2000-388672 (71)Applicant : NISSHIN STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 21.12.2000 (72)Inventor : MATSUNO MASANORI
ARIYOSHI YASUMI
UEDA KOICHIRO
TAKETSU HIROBUMI

(54) CUT STEEL PLATE SUPERIOR IN CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cut steel plate for exhibiting an attractive surface for a long term by preventing corrosion initiated from the cut end.

SOLUTION: The cut steel plate has a chemical conversion coating formed directly on the surface of the substrate steel, in which oxide or hydroxide of a valve metal of which the oxide shows high insulation resistance, and fluoride coexists. The cut plate also can employ a plated steel sheet as the substrate steel. In this case, the chemical conversion coating is directly formed on the cut end face in which the substrate steel is exposed without the plated layer. There are Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, and W, as valve metals, and one or more of these are employed in combined form. In order to make the self restoration effect by fluoride more effective, it is preferable to adjust a concentration ratio F/O, of F to O, included in the chemical conversion coating so as to be more than 1/100 in an atomic ratio.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-194557

(P2002-194557A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

7-71-1* (参考)

C 2 3 C 22/34

C 2 3 C 22/34

4 K 0 2 6

22/36

22/36

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特開2000-388672 (P2000-388672)

(22) 出願日 平成12年12月21日 (2000.12.21)

(71) 出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72) 発明者 松野 雅典

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

(72) 発明者 有吉 康実

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100092392

弁理士 小倉 亘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性に優れた鋼切板

(57) 【要約】

【目的】 切断端面を起点とする腐食を抑え、長期にわたって美麗な表面を呈する鋼切板を提供する。

【構成】 この鋼切板は、酸化物が高い絶縁抵抗を示すバルブメタルの酸化物又は水酸化物とフッ化物が共存する化成処理皮膜が下地鋼の表面に直接形成されている。下地鋼としてめっき鋼板を使用することもできる。この場合、めっき層がなく下地鋼が露出している切断端面に化成処理皮膜が直接形成される。バルブメタルには、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W等があり、単独又は2種以上が複合して使用される。フッ化物による自己修復作用を効果的にする上では、化成処理皮膜に含まれるO及びFの濃度比F/Oが原子比率で1/100以上となるように調整することが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物が高い絶縁抵抗を示すバルブメタルの酸化物又は水酸化物とフッ化物が共存する化成処理皮膜が下地鋼の表面に直接形成されていることを特徴とする耐食性に優れた鋼切板。

【請求項2】 下地鋼がめっき鋼板であり、切断端面の鋼表面に化成処理皮膜が直接形成されている請求項1記載の耐食性に優れた鋼切板。

【請求項3】 バルブメタルがTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wから選ばれた1種又は2種以上である請求項1又は2記載の鋼切板。

【請求項4】 化成処理皮膜に含まれるO及びFの濃度比F/Oが原子比率で1/100以上である請求項1又は2記載の鋼切板。

【請求項5】 化成処理皮膜が更に可溶性又は不溶性金属のリン酸塩又は複合リン酸塩を含む請求項1又は2記載の鋼切板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属酸化物又は金属水酸化物とフッ化物との化成処理皮膜を下地鋼の表面に直接形成することにより、切断端面等でも錆発生が抑えられた鋼切板に関する。

【0002】

【従来の技術】 鋼板は、種々の構成部材や部品等に使用されるとき所定サイズに裁断される。裁断された鋼板は、そのままでは赤錆が発生し易い。なかでも、塗油等の防錆処理の欠陥部や切断端面を起点とする赤錆が早期に発生する。亜鉛めっき鋼板、アルミニウムめっき鋼板等のめっき鋼板を使用する場合でも、切断端面はめっき層がなく下地鋼が露出している。湿潤雰囲気や曝される用途に亜鉛めっき鋼板を使用する場合、めっき層から溶出した亜鉛が切断端面を覆うために所定の防食効果が奏せられる。しかし、厚板材や室内雰囲気等の環境下では亜鉛の溶出が不十分であり、赤錆が発生することがある。発生した赤錆は、切断端面から表面に移行する赤錆流れとなって外観を著しく損ねる。そのため、スプレーや刷毛等を用いて切断端面を塗装する方法、切断端面に防錆油を塗布する方法等によって赤錆の発生を防止している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 所定サイズに裁断した鋼切板の切断端面を含む表面に塗膜を設けようとすると、作業性が悪く塗装コストが高くなる。また、鋼切板の形状によっては、塗料を均一に塗布し難く、切断端面等に塗膜切れが生じがちになる。防錆油の塗布も同様な問題を含むものであり、更に防錆油の塗布により鋼切板がべたつき取扱いに支障をきたす。本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、バルブメタルの酸化物又は水酸化物とフッ化物が共存した化成処理

皮膜が鋼板に優れた耐食性を付与することに着目し、該化成処理皮膜を鋼切板の表面に形成することによって切断端面を含めて耐食性が改善された鋼切板を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の鋼切板は、その目的を達成するため、酸化物が高い絶縁抵抗を示すバルブメタルの酸化物又は水酸化物とフッ化物が共存する化成処理皮膜が下地鋼の表面に直接形成されていることを特徴とする。下地鋼としてめっき鋼板を使用することもできる。この場合、めっき層がなく下地鋼が露出している切断端面に化成処理皮膜が直接形成される。

【0005】 バルブメタルには、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W等があり、単独又は2種以上が複合して使用される。フッ化物による自己修復作用を効果的にする上では、化成処理皮膜に含まれるO及びFの濃度比F/Oが原子比率で1/100以上となるように調整することが好ましい。この化成処理皮膜は、更に可溶性又は不溶性金属のリン酸塩又は複合リン酸塩を含むことができる。可溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Mn等の塩がある。難溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩としては、Al, Ti, Zr, Hf, Zn等の塩がある。

【0006】

【作用】 鋼板を酸やアルカリで洗浄しても、鋼板表面や切断端面に酸化皮膜、換言すると赤錆が早期に発生する。この点、本発明に従った化成処理皮膜の形成に使用される化成処理液は、Fソースとして含まれているフッ化物イオンによって酸化皮膜をエッチング除去する作用を呈する。酸化皮膜のエッチング除去反応時、鋼板表面に接する化成処理液のpHが上昇し、チタン化合物やリン化合物が析出しやすくなる。その結果、めっき層表面に形成される化成処理皮膜と同様な組成の化成処理皮膜が鋼板表面や切断端面にも形成され、腐食発生起点を減少させる。

【0007】 本発明に従った化成処理皮膜は、バルブメタルの酸化物又は水酸化物とフッ化物とを共存させている。バルブメタルは、酸化物が高い絶縁抵抗を示す金属を指し、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wの1種又は2種以上が使用される。バルブメタルの酸化物又は水酸化物からなる皮膜は、電子の移動に対する抵抗体として働き、雰囲気中の水分に含まれている溶存酸素による還元反応（下地鋼との酸化反応）が抑えられる。その結果、下地鋼からの金属成分の溶出（腐食）が防止される。なかでも、Ti, Zr, Hf等のIV族A元素の4価化合物は安定な化合物であり、優れた皮膜を形成することから好適な皮膜成分である。

【0008】 バルブメタルの酸化物又は水酸化物が連続皮膜として鋼板表面に形成されている場合、電子移動に対する抵抗体として有効に作用するが、実際の化成処理

皮膜では化成処理時や輸送時における皮膜欠陥の発生が避けられない。皮膜欠陥部では下地鋼が露出するため、所期の腐食抑制作用が期待できない。他方、本発明の化成処理皮膜では、バルブメタルの可溶性フッ化物が共存しているので自己修復作用が発現する。バルブメタルのフッ化物は、雰囲気中の水分に溶解した後、皮膜欠陥部から露出している下地鋼の表面に難溶性酸化物又は水酸化物となって再析出し、皮膜欠陥部を埋める自己修復作用を呈する。

【0009】たとえば、鋼切板の表面に形成されたチタン系皮膜は、酸化物 $[TiO_2]$ や水酸化物 $[Ti(OH)_2]$ が複合した皮膜である。ミクロ的にみて皮膜厚みが極端に不足する部分やピンホール等の皮膜欠陥部では下地のめっき層や鋼基材が露出し、腐食の起点になりやすい。この点、従来のクロム系皮膜では可溶性の六価Crが皮膜欠陥部に難溶性三価Cr化合物として析出することにより自己修復作用が発現するが、チタン系皮膜では自己修復作用を期待できない。皮膜厚みを増加することによって皮膜欠陥部を少なくできるが、切断端面に形成された厚膜は取扱時、運搬時等に脱落し易い。

【0010】これに対し、 $X \cdot TiF_n$ (X : アルカリ金属、アルカリ土類金属又は NH_4 , $n=1$ 又は 2), TiF_n 等のフッ化物を共存させると、フッ化物が化成処理皮膜から溶出し $TiF_n + 4H_2O \rightarrow Ti(OH)_4 + 6F^-$ 等の反応によって難溶性の酸化物又は水酸化物となって皮膜欠陥部に再析出し、自己修復作用を呈する。フッ化物としては、酸化物又は水酸化物となる金属と同種又は異種の何れであってもよい。また、バルブメタルとしてMo又はWを選択するとき、これら六価酸素酸塩の中には可溶性を示す塩も存在し、自己修復作用を呈するものもある。そのため、化成処理皮膜に含ませるフッ化物に加わる制約が緩和される。

【0011】

【実施の形態】化成処理される鋼切板としては、普通鋼板、めっき鋼板等を所定のサイズに裁断したものであり、少なくとも切断端面に下地鋼が露出している。めっき鋼板としては、溶融めっき、電気めっき、蒸着めっき等を施した鋼板が使用される。溶融めっきには、溶融Zn浴、溶融Zn-Al合金浴、溶融Zn-Al-Mg合金浴、溶融Zn-Mg合金浴、溶融Zn-Ni合金浴、溶融Al浴、溶融Al-Si合金浴を用いた連続めっき又はドブ漬けめっきが採用される。溶融めっき後に合金化処理したものも、同様に化成処理できる。電気めっきには、通常の電気Znめっき液、電気Zn合金めっき液、電気Snめっき液等を用いた鋼帯の連続めっき法や鋼切板をめっき液に浸漬する個別電気めっき法が採用される。

【0012】鋼切板に化成処理液をスプレーし、或いは鋼切板を化成処理液に浸漬することにより化成処理皮膜を形成する。化成処理液は塗布型又は反応型の何れでも

よいが、反応型化成処理では処理液の安定性を維持する上からpHを若干低く調整する。以下の説明では、バルブメタルとしてTiを例に採っているが、Ti以外のバルブメタルを使用する場合も同様である。

【0013】化成処理液は、Tiソースとして可溶性のハロゲン化物や酸素酸塩を含む。Tiのフッ化物はTiソース及びFソースとしても有効であるが、 $(NH_4)_2F$ 等の可溶性フッ化物をFソースとして化成処理液に別途添加する場合もある。具体的なTiソースとしては、 $K \cdot TiF_n$ (K : アルカリ金属又はアルカリ土類金属, $n=1$ 又は 2), $K_2[TiO(COO)]_n$, $(NH_4)_2TiF_6$, $TiCl_4$, $TiOSO_4$, $Ti(SO_4)_2$, $Ti(OH)_4$ 等がある。これらTiソースは、化成処理液を塗布した後で乾燥・焼付けするときに所定組成の酸化物又は水酸化物とフッ化物からなる化成処理皮膜が形成されるように各成分の配合比率が選定される。

【0014】Tiソースを化成処理液中にイオンとして安定的に維持する上で、キレート作用のある有機酸を添加することが好ましい。有機酸を添加する場合、金属イオンをキレート化して化成処理液を安定させることから、有機酸/金属イオンのモル比が0.02以上となる添加量に定められる。有機酸としては、酒石酸、タンニン酸、クエン酸、酢酸、マロン酸、乳酸、酢酸等が挙げられる。なかでも、酒石酸等のオキシカルボン酸やタンニン酸等の多価フェノール類は、処理液を安定化させると共に、フッ化物の自己修復作用を補充する作用も呈し、塗膜密着性の向上にも有効である。

【0015】可溶性又は難溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩を化成処理皮膜に含ませるため、各種金属のオルソリン酸塩やポリリン酸塩を添加してもよい。可溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩は、化成処理皮膜から溶出して皮膜欠陥部に溶出し、めっき層や下地鋼のZn, Al等と反応して不溶性リン酸塩を析出することによって、チタンフッ化物の自己修復作用を補充する。また、可溶性リン酸塩が解離する際に雰囲気が若干酸性化するため、チタンフッ化物の加水分解、ひいては難溶性チタン酸化物又は水酸化物の生成が促進される。可溶性リン酸塩又は複合リン酸塩を生成する金属にはアルカリ金属、アルカリ土類金属、Mn等があり、各種金属リン酸塩又は各種金属塩とリン酸、ポリリン酸、リン酸塩として化成処理液に添加される。

【0016】難溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩は、化成処理皮膜に分散し、皮膜欠陥を解消すると共に皮膜強度を向上させる。難溶性リン酸塩又は複合リン酸塩を形成する金属にはAl, Ti, Zr, Hf, Zn等があり、各種金属リン酸塩又は各種金属塩とリン酸、ポリリン酸、リン酸塩として化成処理液に添加される。

【0017】Alを含むZn系めっき層が形成された鋼切板では黒変色が発生しやすいが、この場合にFe, Co, Niから選ばれた1種又は2種以上の金属塩を皮膜

に存在させることにより黒変色を防止できる。また、厳しい加工等によってめっき層に大きなクラックが生じたものでは、フッ化物、リン酸塩の自己修復作用だけでは不十分な場合が生じる。この場合には、Mo、Wの可溶性六価酸素酸塩を皮膜中に多量存在させることにより、六価クロムと同様の作用を発現させてめっき層のクラックを補修し、切断端面を含めて耐食性を向上させる。

【0018】化成処理液には、潤滑性の向上に有効なワックスを化成処理皮膜に含ませるため、フッ素系、ポリエチレン系、スチレン系等の有機ワックスやシリカ、二硫化モリブデン、タルク等の無機質潤滑剤等を添加することもできる。低融点の有機ワックスは、皮膜乾燥時に表面にブリードし、潤滑性を発現すると考えられる。高融点有機ワックスや無機系潤滑剤は、皮膜中に分散状態で存在するが、処理皮膜の最表層では島状分布で皮膜表面に露出することによって潤滑性が発現するものと考えられる。

【0019】調製された化成処理液をロールコート法、スピンコート法、スプレー法等で鋼切板に塗布し、水洗することなく乾燥することによって、耐食性に優れた化成処理皮膜が亜鉛めっき層又は亜鉛合金めっき層の表層及び切断端面に形成される。化成処理液の塗布量は、十分な耐食性を確保するため $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上のチタン付着量となるように調整することが好ましい。或いは、化成処理液に鋼切板を浸漬することによっても、所定のチタン付着量が確保される。

【0020】化成処理液は、生成した化成処理皮膜を自然乾燥させる場合、 $40\sim 80^\circ\text{C}$ の温度域に保持することが好ましい。液温が 40°C 未満では化成処理皮膜の乾燥に長時間を要し、逆に 80°C を超える液温では化成処理液から水が著しく蒸発し濃度管理が難しくなる。また、浸漬又はスプレー時間は、 $2\sim 60$ 秒が好ましい。2秒に達しない短時間処理では、切板形状によっては化成処理液が十分に行き渡らず、十分な化成処理皮膜が形成されない。逆に60秒を超える長時間処理を施しても

得られる皮膜量には限界があり、めっき成分の溶解に起因して化成処理液が劣化し易くなる。

【0021】形成された化成処理皮膜を蛍光X線、ESCA等で元素分析すると、化成処理皮膜に含まれているO及びF濃度が測定される。測定値から算出した濃度比 F/O （原子比率）と耐食性との関係を調査したところ、濃度比 F/O （原子比率） $1/100$ 以上で切断端面や皮膜欠陥部を起点とする腐食の発生が大幅に減少した。これは、自己修復作用のあるチタンフッ化物が十分な量で化成処理皮膜中に含まれていることによるものと推察される。化成処理皮膜は、常温で乾燥することもできるが、連続操業を考慮すると 50°C 以上に保持して乾燥時間を短縮することが好ましい。ただし、 200°C を超える乾燥温度では、化成処理皮膜に含まれている有機成分が熱分解し、有機成分で付与された特性が損なわれることがある。

【0022】化成処理皮膜を形成した後、更に耐食性に優れた有機皮膜を形成することもできる。この種の皮膜として、たとえばウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-アクリル酸共重合体等のオレフィン系樹脂、ポリスチレン等のスチレン系樹脂、ポリエステル、或いはこれらの共重合体又は変性物、アクリル系樹脂等の樹脂皮膜を膜厚 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ で化成処理皮膜の上に設けると、クロメート皮膜を凌駕する高耐食性が得られる。或いは、導電性に優れた樹脂皮膜を化成処理皮膜の上に設けることにより、潤滑性が改善され、溶接性も付与される。この種の樹脂皮膜としては、たとえば有機樹脂エマルジョンを静電霧化して塗布する方法（特公平7-115002号公報）で形成できる。

【0023】

【実施例】Tiソース及びFソースを配合し、場合によっては各種金属化合物、有機酸、リン酸塩を添加し、表1の組成をもつ化成処理液を調合した。

【0024】

表1: 実施例で使用した化成処理液の液組成

| 試験番号 | Ti ソース | | F ソース | | リン酸塩ソース | | 有機酸 | | 他の金属塩 | | 区分 |
|------|--------------------------------------|-------------|-------------------------|------------|--------------------------------------|------------|--------|----------|--|----------|------|
| | Ti 塩 | Ti 濃度 (g/l) | フッ化剤 | F 濃度 (g/l) | リン酸塩 | P 濃度 (g/l) | 有機酸 | 濃度 (g/l) | | 濃度 (g/l) | |
| 1 | $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ | 20.0 | (Ti 塩) | 47.5 | H_3PO_4 | 40.0 | タンニン酸 | 4.0 | — | — | 本発明例 |
| 2 | $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ | 12.0 | (Ti 塩) | 28.5 | $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | 16.9 | 酒石酸 | 15.0 | $\text{Mn}(\text{リン酸塩})$ | Mn: 15 | |
| 3 | K_2TiF_6 | 10.0 | (Ti 塩) | 23.8 | $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ | 5.0 | クエン酸 | 2.0 | $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ | Mo: 8 | |
| 4 | $\text{K}_2\text{TiO}(\text{COO})_2$ | 15.0 | $(\text{NH}_4)\text{F}$ | 15.0 | MgHPO_4 | 24.0 | (Ti 塩) | 27.6 | $\text{Mg}(\text{リン酸塩})$ | Mg: 16 | |
| 5 | $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ | 30.0 | (Ti 塩) | 71.3 | H_3PO_4 | 50.0 | タンニン酸 | 5.0 | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ | Co: 1 | |
| 6 | TiOS_2 | 50.0 | $(\text{NH}_4)\text{F}$ | 5.0 | $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ | 20.0 | 酒石酸 | 10.0 | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | Al: 3 | |
| 7 | $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ | 10.0 | (Ti 塩) | 23.8 | — | — | 酒石酸 | 10.0 | — | — | |
| 8 | TiOS_2 | 20.0 | — | — | H_3PO_4 | 5.0 | — | — | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ | Mg: 8 | 比較例 |
| 9 | — | — | $(\text{NH}_4)\text{F}$ | 10.0 | H_3PO_4 | 20.0 | タンニン酸 | 2.0 | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ | Mg: 5 | |

【0025】化成処理される鋼切板としては、板厚3、2mm、片面当りめっき付着量 60 g/m^2 の溶融Zn—6質量%A1—3質量%Mgの合金めっき層が形成された溶融めっき鋼板を100mm×50mmのサイズに裁断して切断端面に下地鋼を露出させたものを使用した。25℃に保持した化成処理液に鋼切板を5秒浸漬した後、化成処理液から鋼切板を引き上げ、水洗する*

*ことなく自然乾燥させた。切断端面及びめっき層表面に形成された化成処理皮膜を分析したところ、ほぼ同じ組成の皮膜であることが判った(表2)。また、比較例として市販のクロメート処理液(処理液No. 10: ZM-3387日本パーカライジング株式会社製)を使用し、同様に浸漬処理した。

【0026】

表2: 切断端面及びめっき層表面に生成した化成処理皮膜の組成 (原子%)

| 処理液 No. | Ti 付着量 (mg/m ²) | 切断端面に生成した化成処理皮膜 | | | | | めっき層表面に生成した化成処理皮膜 | | | | | 区 分 |
|------------|---------------------------------------|-----------------|----|----|----|-------|-------------------|----|----|----|-------|------------------|
| | | Ti | O | F | P | 他の金属 | Ti | O | F | P | 他の金属 | |
| 1 | 32 | 8 | 52 | 16 | 24 | — | 8 | 61 | 15 | 16 | — | 本 発 明 例 |
| 2 | 18 | 4 | 56 | 17 | 17 | Mn: 6 | 4 | 65 | 17 | 10 | Mn: 4 | |
| 3 | 15 | 4 | 52 | 32 | 11 | Mn: 1 | 4 | 57 | 50 | 8 | Mo: 1 | |
| 4 | 30 | 6 | 65 | 8 | 14 | Mg: 8 | 5 | 70 | 5 | 11 | Mg: 8 | |
| 5 | 52 | 8 | 56 | 30 | 5 | Co: 1 | 7 | 60 | 28 | 8 | Co: 2 | |
| 6 | 73 | 12 | 76 | 4 | 7 | Al: 1 | 10 | 82 | 2 | 4 | Al: 2 | |
| 7 | 18 | 13 | 46 | 41 | — | — | 11 | 51 | 38 | — | — | |
| 8 | 20 | 20 | 66 | — | 8 | Mg: 6 | 24 | 72 | — | 5 | Mg: 8 | 比 較 例 |
| 9 | (F:22) | — | 66 | 11 | 18 | Mg: 5 | — | 75 | 8 | 12 | Mg: 4 | |
| 10 | 市販のクロメート処理液 (ZM-3387 日本パーカライジング株式会社製) | | | | | | | | | | | |

【0027】化成処理された鋼切板を屋外大気曝露環境及び湿潤雰囲気に放置し、鋼切板の表面及び端面に発生した赤錆及び白錆を観察した。屋外大気曝露試験1ヶ月後の鋼切板の端面及びめっき層表面に占める赤錆及び白

錆発生率の合計面積率が5%未満を◎、5~10%を○、10~30%を△、30~50%を▲、50%以上を×として端面及びめっき層表面の耐食性を評価した。

【0028】表3の試験結果にみられるように、試験番

号1～7（本発明例）の化成処理皮膜は、切断端面及びめっき層表面共に従来のクロメート皮膜を凌駕する優れた耐食性を呈していた。他方、Fを含まない試験番号8（比較例）やチタン化合物を含まない試験番号9（比較例）では特に切断端面に初期での腐食が顕著に発生した。

【0029】

表3：屋外大気暴露試験の結果

| 処理液 No. | 切断端面 | | めっき層表面 | | 区 分 |
|------------|------|------|--------|------|------------------|
| | 1ヶ月後 | 3ヶ月後 | 1ヶ月後 | 3ヶ月後 | |
| 1 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 本 発 明 例 |
| 2 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 3 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 4 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 5 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 6 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 7 | ◎ | △ | ◎ | ◎ | |
| 8 | × | × | ○ | △ | 比 較 例 |
| 9 | △ | × | △ | ▲ | |
| 10 | × | × | × | × | |

* 【0030】 湿潤雰囲気下の試験では、化成処理された鋼切板を70℃～95%RHの恒温恒湿雰囲気にて72時間放置した後、鋼切板の表面及び端面に発生した赤錆及び白錆の合計面積率を計測し、5%未満を◎、5～10%を○、10～30%を△、30～50%を▲、50%以上を×として切断端面及びめっき層表面の耐食性を評価した。表4の調査結果にみられるように、屋外大気暴露試験結果と同様に試験番号1～7（本発明例）の化成処理皮膜は優れた耐食性を呈した。他方、試験番号8、9（比較例）では、切断端面及びめっき層表面共に腐食が発生しており、時間経過に応じて腐食が成長していた。また、クロメート処理皮膜を形成した試験番号10（比較例）にあつては、90℃の熱水に3分間浸漬するCr溶出性試験で3mg/m²以上のCr溶出量が測定された。

【0031】

表4：湿潤試験の結果

| 処理液 No. | 切断端面 | | めっき層表面 | | 区 分 |
|------------|-------|-------|--------|-------|------------------|
| | 24時間後 | 72時間後 | 24時間後 | 72時間後 | |
| 1 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 本 発 明 例 |
| 2 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 3 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 4 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 5 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 6 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 7 | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | |
| 8 | ○ | ▲ | ○ | ▲ | 比 較 例 |
| 9 | △ | × | △ | ▲ | |
| 10 | × | × | ○ | × | |

【0032】

【実施例2】 板厚1.0mmの普通鋼板をに次の条件で溶

※ 付着量30g/m²の電気Zn-Ni合金めっき層を形成した。

めっき浴：硫酸亜鉛 190g/l

硫酸ニッケル 320g/l

硫酸ナトリウム 80g/l

液温：60℃

電流密度：100A/dm²

通電時間：0.5分

【0033】得られた電気めっき鋼板を100mm×200mmのサイズに裁断し、切断端面に下地鋼が露出した試験片を作製した。試験片を表5に示す化成処理液に浸漬し、化成処理皮膜を形成した。形成された化成処理*

*皮膜は、切断端面及びめっき層表面共に表6に示す組成をもっていた。

【0034】

表5：実施例で使用した化成処理液の組成

| 試験番号 | バルブメタルソース | | Fソース | | リン酸塩ソース | | 有機酸 | | ウレタン樹脂 | 他の金属塩 | |
|------|---|---------------|-----------------------|----------|---|----------|-------|---------|---------|----------|---------|
| | バルブメタル塩 | バルブメタル濃度(g/l) | フッ化物 | F濃度(g/l) | リン酸塩 | P濃度(g/l) | 有機酸 | 濃度(g/l) | 濃度(g/l) | | 濃度(g/l) |
| 1 | $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ | 10.0 | (Zr塩) | 12.0 | H_3PO_4 | 6.0 | 酒石酸 | 12.0 | 5 | — | — |
| 2 | $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ | 8.0 | NH_4F | 18.0 | $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | 8.0 | 酒石酸 | 8.0 | 371 | Mn(リン酸塩) | Mn:10 |
| 3 | Na_2WO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ | 22.0 1.5 | (Ti塩) | 8.2 | H_3PO_4 | 32.0 | 酢酸 | 4.0 | 100 | — | — |
| 4 | TiSO_4 , VF_5 | 31.0 12.0 | (V塩) | 18.0 | MgHPO_4 | 13.0 | タンニン酸 | 12.0 | 60 | Mg(リン酸塩) | Mg:12 |
| 5 | K_3NbF_6 | 18.0 | (Nb塩) | 28.4 | H_3PO_4 | 21.0 | 酢酸 | 10.0 | 26 | — | — |
| 6 | $\text{K}_2(\text{MoO}_4)_2$ | 21.0 | (Mo塩) | 16.6 | $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 15.0 | 酒石酸 | 16.0 | 91 | — | — |

【0035】

表6：生成した化成処理皮膜の組成

| 処理液No. | バルブメタル 付着量(mg/m^2) | 化成処理皮膜の元素濃度(原子%) | | | | |
|--------|---|------------------|----|-----|----|------|
| | | バルブメタル | O | F | P | 他の金属 |
| 1 | Zr:42 | Zr:5 | 70 | 23 | 7 | — |
| 2 | Zr:31 | Zr:4 | 84 | 13 | 3 | Mn:4 |
| 3 | W:37, Ti:4 | W:3.2, Ti:0.9 | 98 | 1.7 | 20 | — |
| 4 | Ti:42, V:19 | Ti:5, V:8 | 76 | 10 | 5 | Mg:5 |
| 5 | Nb:45 | Nb:6 | 62 | 25 | 11 | — |
| 6 | Mo:53 | Mo:6 | 83 | 16 | 8 | — |

【0036】化成処理された各試験片を大気曝露試験に供し、実施例1と同じ条件下で切断端面及び表面部の耐食性を調査した。表7の試験結果から明らかなように、※

※本発明に従って化成処理された鋼板は、切断端面、めっき層表面共に優れた耐食性を呈した。

【0037】

表7：屋外大気曝露試験の結果

| 処理液No. | 切断端面の耐食性 | | めっき層表面の耐食性 | |
|--------|----------|------|------------|------|
| | 1ヶ月後 | 3ヶ月後 | 1ヶ月後 | 3ヶ月後 |
| 1 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 2 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 3 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 4 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 5 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 6 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |

【0038】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の鋼切板

は、切断端面を含めて鋼板表面が耐食性に優れた化成処理皮膜で覆われている。化成処理皮膜は、バルブメタル

の酸化物又は水酸化物とフッ化物が共存しており、難溶性の酸化物又は水酸化物が環境遮断機能を呈し下地鋼の腐食を防止すると共に、可溶性のフッ化物が自己修復作用を呈する。そのため、腐食の起点になり易い切断端面*

*であつても十分な耐食性が補償される。しかも、Crフリーの皮膜であることからCr溶出の懸念が全くなく、環境に有害な影響を及ぼさない部材、部品等として使用される。

【手続補正書】

【提出日】平成14年1月24日(2002.1.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物が高い絶縁抵抗を示すバルブメタルの酸化物又は水酸化物と、フッ化物が共存する化成処理皮膜が下地鋼の表面に直接形成され、化成処理皮膜に含まれるO及びFの濃度比F/Oが原子比率で1/1.0.0以上であることを特徴とする耐食性に優れた鋼切板。

【請求項2】 下地鋼がめっき鋼板であり、切断端面の鋼表面に化成処理皮膜が直接形成されている請求項1記載の耐食性に優れた鋼切板。

【請求項3】 バルブメタルがTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wから選ばれた1種又は2種以上である請求項1又は2記載の鋼切板。 ※

※【請求項4】 化成処理皮膜が更に可溶性又は不溶性金属のリン酸塩又は複合リン酸塩を含む請求項1又は2記載の鋼切板。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の鋼切板は、その目的を達成するため、酸化物が高い絶縁抵抗を示すバルブメタルの酸化物又は水酸化物とフッ化物とが共存する化成処理皮膜が下地鋼の表面に直接形成され、化成処理皮膜に含まれるO及びFの濃度比F/Oが原子比率で1/1.0.0以上であることを特徴とする。下地鋼としてめっき鋼板を使用することもできる。この場合、めっき層がなく下地鋼が露出している切断端面に化成処理皮膜が直接形成される。

フロントページの続き

(72)発明者 上田 耕一郎
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

(72)発明者 武津 博文
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4K026 AA02 AA07 AA09 AA12 AA13
BA03 BA08 BA11 BB05 BB08
CA16 CA18 CA23 CA24 CA26
CA28 CA29 CA31 CA32 CA33
CA38